

プラズマプロセスを用いた材料創製とその構造解析

総合理工学研究科 教授 沖 幸男

(東大阪モノづくり専攻 マテリアルズ分野担当)

1 はじめに

電気電子系、化学系、情報系の大学院博士前期課程の学生に対して、機械工学科あるいは材料工学科の学部学生が身につけている材料科学・工学の知識、素養を身につけさせるためのセカンドメジャーを志向する演習科目「東大阪モノづくり特別演習」(マテリアルズ分野)を開発した。以下に、演習の概要を、テキストを抜粋して紹介する。

モノづくりのためには材料が必要であることは言うまでもない。適材適所、用途に応じた材料を選択し使用する必要がある。材料の性質、特に機械的性質はその組織に強く依存する。例えば、金属材料の場合には、合金元素を添加し、熱処理を施して所要の性質の材料を得ている。我々は、材料の機械的性質を直接制御することは出来ない。上述の方法で材料の組織を制御し、所要の性質を得ているのである。

結晶学 (crystallography) の知識は、結晶性材料の組織解析と特性評価に不可欠である。

材料の組織は、1) 組織を構成する相 と 2) それらの相の分布形態 で定義される。ここで、「相の分布形態」は顕微鏡 (光学顕微鏡、電子顕微鏡など広い意味での顕微鏡) によって評価、同定される。一方、「相」は化学組成と結晶構造によって一義的に定義できる。結晶構造を同定 (identify) するためには一般に X 線回折 (X-ray Diffraction, X-ray Diffractometry: XRD) が用いられる。X 線回折による結晶構造解析のために、結晶学の知識が必須である。

そこで本演習では、はじめに結晶学の基礎と X 線回折の基礎を理解する。そのためには、演習を通して結晶学と X 線回折の基礎を学び、X 線回折装置を設計する。さらに、この X 線回折の原理を応用して微小部分の化学組成を分析する装置、X 線マイクロアナライザー (電子線マイクロアナライザー: Electron Probe Micro Analyzer, EPMA) にも言及する。

最後に、プラズマプロセスを用いて作製した材料の構造解析を、X 線回折装置を用いて行う。原料粉末ならびにプロセスパラメータの違いによる構成相の違いから、試料の組織形成過程の違いを考察する。

2 結晶学の基礎と X 線回折装置

2. 1 X 線回折の概要

X 線回折によって結晶構造を同定する際の基本的考え方は、結晶の持っている面間隔の組み合わせを知り、ここから得られる結晶系、格子定数などを既知物質のデータベース (たとえば ICDD など) と照合して同定することである。これらの理解ためには、面指数、面間隔、ブラッグの法則、構造因子などの知識が必要である。また、特性 X 線ならびに X 線回折装置の構造も理解しておく必要がある。以下の演習を通して、これらの知見を深めていく。

(● 演習課題はイタリックスで示した)

2. 2 面指数 (ミラー指数) と面間隔

結晶内の面を表示するためにはミラー指数 (Miller indices) が用いられる。ミラー指数は次のように求められる。(ただし、ここでは立方晶系だけを取り扱う。)

格子面が単位格子の軸 x, y, z をそれぞれ a, b, c で切っているとすると、その面のミラー指数 (hkl) は $(hkl) = (1/a \ 1/b \ 1/c)$ で表される。格子面が座標軸に平行な場合はその座標軸の切片は ∞ となると考え、その逆数は $1/\infty$ で 0 と記す。

なぜ切片の値そのものではなく逆数が用いられるか? この説明には逆格子空間を持ち出さないと充分な理解は得られないが、面間隔の求め方を考えれば、その有用性は理解できるであろう。

● 面間隔を求める式を導出せよ

(100) , (110) , (111) , (200) 面を図示せよ。

また、結晶模型を参考にそれぞれの面の面間隔を順次導出し、立方晶の面間隔を求める一般式を導出せよ。

2. 3 ブラッグの法則

結晶中では原子の集団が周期的に配列して空間格子を形成している。これは、いろいろな間隔の原子面で構成されていると見ることが出来る。波長が面間隔と同程度かそれ以下の X 線が結晶に入射すると、各原子からの散乱 X 線が互いに干渉して回折現象を起こす。ブラッグは直感的に X 線の回折 (Diffraction) を光の反射 (Reflection) と対応する現象であると考え、等間隔に並んだ原子面によって反射されると考えた。さらに、X 線は結晶内部にも浸透し、内部の原子面でも反射する。

ここで、面間隔: d , X 線の波長: λ , X 線の入射角・反射角: θ とすると $2d \sin \theta = n\lambda$ の関係を満足させるときだけ回折が生じる。この関係をブラッグの法則

(Bragg's law) と呼び、 θ を回折角またはブラッグ角という。

● Bragg の法則を導け

X 線回折の原理を模式図で示し、この図を用いて Bragg の法則を説明せよ。

2. 4 構造因子

ブラッグの法則では X 線回折を反射として取り扱ったが、実際には原子面を構成する各原子からの散乱 X 線が互いに干渉して回折現象を起こす。したがってブラッグの法則を満足しているからといって必ずしも回折が起きるとは限らない。原子面を構成する各元素の位置、すなわち構造因子 (structure factor) を考慮する必要がある。

構造因子は次の式で表される、

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

ここで、 u, v, w は単位格子内の原子位置を示しており、

単純立方格子： 0 0 0

面心立方格子： 0 0 0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

体心立方格子： 0 0 0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

である。

● 回折線が現れる条件を見い出せ

上記の構造因子ならびにすでに分かっている面心立方格子 (fcc), 体心立方格子 (bcc) の禁制反射から、回折線が現れる条件を見い出せ。

2. 5 X 線回折

Bragg の法則を用いることによって、面間隔が測定できることが分かった。また、構造因子を考えることによって、結晶構造によって回折を生じる面と生じない面があることが分かった。結晶構造と格子定数が既知の相の X 線回折図形、すなわち回折を生じる格子面の面間隔 d の組み合わせを予想することが出来る。

● X 線回折装置の設計指針を示せ

ここで、もう一度 Bragg の法則 $2d \sin \theta = n\lambda$ を眺めてみよう。この式を用いて d の組み合わせを求めるためには、2 つの方法が考えられる。

この 2 つの方法を示し、その得失を議論せよ。

2. 6 特性 X 線

前節までの議論で、X 線回折には結晶格子の面間隔と同程度の波長、すなわち $\lambda \cong 0.1 \text{ nm}$ で波長一定の X 線が簡単に使用できる必要があることが明らかになった。波長一定の X 線として元素の輝線スペクトル、すなわち特性 X 線を用いる。

「真空中でフィラメントを加熱して得られる熱電子を

高い電圧で加速して金属の陽極 (対陰極, target) に衝突させると X 線が発生する。」この X 線は、電子の制動放射による連続 X 線と、輝線スペクトルである特性 X 線からなる。特性 X 線の発生原理は、模式的に次のように説明することが出来る。

「高速電子が原子に衝突すると、核に近い内側の殻 (電子軌道) の電子が叩き出されて空孔を生じ、この軌道に外側の殻を占めていた電子が落ち込む。エネルギーの高い軌道から低い軌道に遷移した電子は、そのエネルギー差を電磁波として放射する。これが特性 X 線である。」特性 X 線の振動数: ν とその放射に関係する 2 つの準位間のエネルギー差: ΔE との間には $h\nu = \Delta E$ の関係がある。ここで、 h はプランクの定数である。

電子軌道 (殻) は、内側から K 殻, L 殻, M 殻, ... と呼ばれている。外側の殻の電子が K 殻に遷移するとき放射される X 線が K 系列のスペクトルを作る。同様に、L 系列, M 系列と続いていく。K 殻の空孔が L 殻からの電子によって埋められて生ずる X 線を $K\alpha$ 線, M 殻からの電子によって埋められて生ずる X 線を $K\beta$ 線という。また、L 殻, M 殻、はエネルギー準位が微細構造をもっており、どの準位からの電子によって埋められたかによって波長のわずかに違う X 線を生じる。その結果、 $K\alpha$ 線は $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線の二重線から出来ている。

このように X 線源から出てくる X 線は様々な波長を持っている。これらの X 線をフィルターあるいはモノクロメータで単色化して波長一定の X 線を取り出し、X 線回折に供している。

このように特性 X 線の波長は元素によって固有である。したがって、ターゲットに純金属を用いると、波長一定の X 線を簡単に取り出すことができる。また、ターゲットの材料を適当に選ぶことによって、用途に応じて種々の波長の特性 X 線を利用することが出来る。

● 特性 X 線の発生機構を模式図で示せ

上には、特性 X 線の発生機構を「巨視的」ならびに「微視的」観点から文章で述べてある。この文章の内容を正確に図示せよ。

2. 7 X 線回折装置

これで X 線回折装置を作るのに必要な材料、すなわち Bragg の法則ならびに特性 X 線発生装置はそろった。これらの材料をもとに、X 線回折装置を設計せよ。ただし、X 線発生装置はその機構から大きくて重いため、動かさないものとして設計せよ。

● X 線回折装置を設計せよ

これまでの知見を総動員して、X 線回折装置を設計せよ。

2. 8 走査型電子顕微鏡と X 線マイクロアナライザー

材料の組織は、1) 組織を構成する相 と 2) それらの相の分布形態 で定義されることを冒頭で述べた。また、「相の分布形態」は顕微鏡 (光学顕微鏡, 電子顕微鏡など広い意味での顕微鏡) によって評価, 同定され、「相」は化学組成と結晶構造によって一義的に定義できることも示し

た。すでに、X線回折によって結晶構造を同定できることを示した。ここでは、相の分布形態を評価する「走査型電子顕微鏡」(Scanning Electron Microscope, SEM)ならびにX線回折の原理を応用して微小領域の化学組成を分析するX線マイクロアナライザー(電子線マイクロアナライザー: Electron Probe Micro Analyzer, EPMA)について説明する。

2. 8. 1. 走査型電子顕微鏡 (SEM)

光学顕微鏡では、結像に波長が数百 nm の可視光線を用いている。したがって、その解像度は 1 μm 程度であり、得られる倍率は 1000 倍程度である。これに対して、より波長の短い電子線を用いて結像させると、より高い倍率まで拡大観察することができる。これが電子顕微鏡である。

走査型電子顕微鏡は、電子銃で作られた電子線束を、電子レンズを用いて集束し(集束された電子線を、電子プローブと呼ぶ)、さらに偏向コイルで2次元的に試料表面を走査し、試料面から発生する2次電子を検出器で集め、電気信号に変えて増幅し、その信号を電子プローブと同期して走査するモニタ画面に送り、テレビジョンと同様な方式により2次元的な走査像を得る。この時、観察される像の倍率は、試料表面上を電子プローブが走査する幅とモニタ画面の幅で決まる。試料上で 20 μm の幅を走査して得られた信号を幅 200 mm のモニタに表示すると、観察倍率は 10,000 倍になる。SEM の解像度は、どこまで小さく電子プローブを集束できるか、どこまで精度よく電子プローブを走査できるかなどによって決まるが、簡単に高倍率の観察が可能になる。

物質に電子線が照射されると、2次電子だけではなく反射電子、特性 X 線、オージェ電子など様々な信号が放出される。上述のとおり、一般的な SEM 像は、2次電子による凹凸像である。他の信号を検出、解析することによって、組成、結晶方位などに対応した像を得ることもできる。

2. 8. 2. X線マイクロアナライザー (EPMA)

走査型電子顕微鏡において、電子線が照射された試料から放出される特性 X 線を分析することによって、試料を構成する元素とその割合を知ることが出来ることは、容易に想像できるであろう。この目的に用いられるのが、X線マイクロアナライザー(電子線マイクロアナライザー: Electron Probe Micro Analyzer, EPMA)である。電子線を走査しながら、あるいは特定の微小領域、特定の相のみに電子線を照射し、その部分の構成元素を定量的に測定することが出来る。

特性 X 線を分析する方法には 2 つある。すなわち、エネルギー分散分析 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS or EDX) と波長分散分析 (Wave-Length Dispersive X-ray Spectroscopy, WDS or WDX) である。エネルギー分散分析は半導体検出器等を用いて特性 X 線の持つエネルギーを直接分析し、物質を同定する。一方、波長分散分析は、前述の X 線回折と同様の手法を用いて特性 X 線の波長を求め、物質を同定する。

さて、波長分散分析による元素分析の原理を考えてみよう。X 線回折と同様ブラッグの法則 $2d \sin \theta = n\lambda$ に基づいて、分析領域から放出される特性 X 線の波長 λ を求め

る。ここで、2. 5. X 線回折、2. 7. X 線回折装置の項で提示したものと同一演習課題が提示できる。すなわち、ブラッグの法則を用いて波長 λ を求めるには 2 つの方法が考えられる、1) d を一定にして θ を変化させる、2) θ を一定にして d を変化させる。両者の得失を議論せよ。

ここで、試料から放出される特性 X 線の波長 λ は 0.1 nm のオーダーである。したがって、回折を起こさせるためにはこの波長と同じオーダーの面間隔を持つ格子を準備する必要がある。このような回折格子の面間隔を連続的に変化させるのは、現時点では不可能である。したがって、面間隔既知の結晶(これを分光結晶と呼ぶ)を準備し、入射角・反射角を順次変化させて回折の起こる θ を求め、ブラッグの法則からこの時の特性 X 線の波長 λ を求める、すなわち前述の 2) の方法を用いることになる。

● EPMA の分光光学系を図示せよ

これまでの知見を総動員して、EPMA の分光光学系を設計せよ。

3 材料創製と構造解析

ここまでで、材料の組織解析の技法は理解できた。次に、プラズマ溶射プロセスを用いて作製した材料の構造解析を、X 線回折装置を用いて行う。原料粉末ならびにプロセスパラメータの違いによる構成相の違いから、皮膜形成過程の違いを考察する。

溶射とは、コーティング材料を、加熱により熔融もしくは軟化させ<溶>、微粒子状にして加速し被覆対象物表面に衝突させて<射>、扁平に潰れた粒子を凝固・堆積させることにより皮膜を形成するコーティング技術の一種である。溶射材料は急熱され、基材に衝突して急冷、扁平、凝固、堆積して皮膜を形成する。したがって、その組織は非平衡相を含んだ非常に複雑なものとなる。また、原料粉末、プロセスパラメータの違いによっても組織は大きく変化する。したがって、このような皮膜の構造を解析し、溶射皮膜形成過程を考察することは非常に有益である。

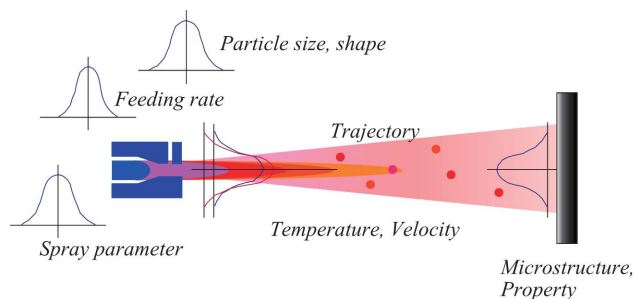


Fig. 1. プラズマ溶射の概念図

3. 1 原料粉末

試料にはアルミナ (Al_2O_3) を用いる。一般に溶射に用いられるアルミナは熔融粉碎された α -アルミナ粉末であ

る。この粉末は安定相である α 相で構成されているが、溶射中に熔融状態から急冷された場合、準安定相の γ 相となる。また、冷却速度が遅い場合、あるいは冷却後 γ 相から α 相への変態点以上に加熱されることによって α 安定相になることが知られている。このため、皮膜中の α 相と γ 相の比が溶射粒子の加熱・冷却過程を検討する上で重要な手掛かりになる。また、大気中で溶射を行っても組成変化がほとんどない。このような理由から、上述の目的のためには最適な材料である。

ここでは、すべて α 相で構成された熔融粉碎粉末と、これにプラズマ球状化処理を施して $\alpha + \gamma$ 2相混合状態になった球状化粉末を用いる。

3. 2 試料調製方法

溶射にはプラズマ溶射装置 (Bay State, PG-120) を用い、ステンレス鋼基材上に大気中で溶射する。今回の演習では、プラズマ出力を、700 A, 32 V 一定にし、溶射距離を 70 mm, 100 mm, 130 mm, 160 mm と 4 水準に変化させる。この場合の最適溶射距離は 100~120 mm 程度であり、その前後の溶射距離での皮膜組織の違いを見ることになる。

3. 3 X線回折による構造解析

X線回折には Cu K α 線 (リガク, MultiFlex, 20 kV, 80 mA) を用いる。得られた溶射皮膜表面の X線回折図形を測定し、構成相を同定し、さらに α/γ 比を求める。相の同定ならびに α/γ 比の測定には、統合粉末 X線回折ソフトウェア (リガク, PDXL) を用いる。

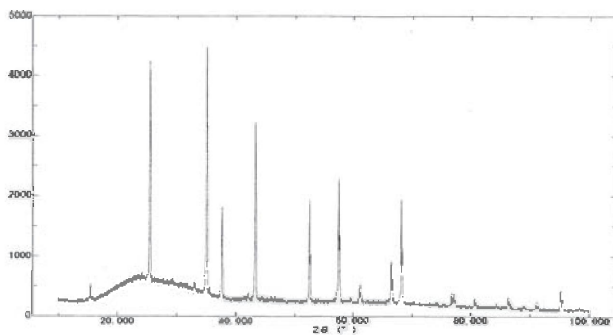


Fig. 2. 原料粉末の X線回折図形

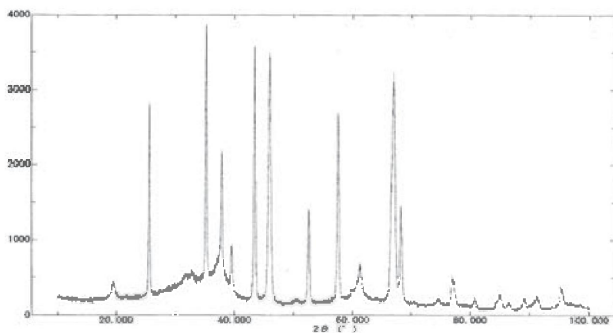


Fig. 3. 溶射皮膜の X線回折図形

原料粉末ならびに溶射皮膜の X線回折図形の一例を Fig. 2. と Fig. 3. に示した。また、PDXLによって相を同定し、指数付けした結果を Fig. 4. に示した。さらに、溶射皮膜の X線回折図形から α 相と γ 相の比を求めることが出来る。

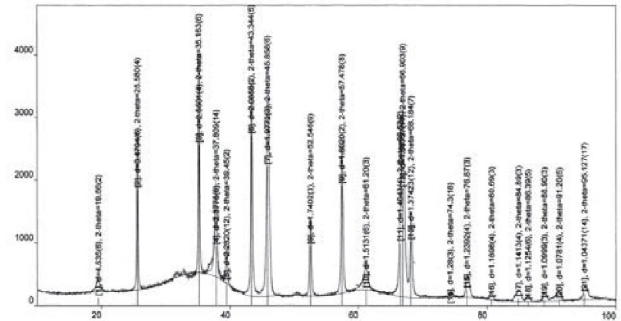


Fig. 4. PDXLによる X線回折図形への指数付け

最後の演習課題は、次のようになる

● 溶射皮膜形成機構を考察せよ

皮膜を構成する α 相と γ 相の比、ならびにその比の溶射距離による変化から、皮膜形成機構を考察せよ。

4 まとめ

セカンドメジャーを志向した東大モノづくり特別演習では実験を中心に据え、実験を実施するために必要な知識、考え方を演習で涵養する方法を採った。このような PBL (Project Based Learning) 的手法は、セカンドメジャー科目としては最適な方法であると考えている。また、今回使用した PDXL のようなソフトウェアの援用は、実験の煩雑な部分を回避し、考察に集中できる点で不可欠である。さらには、最新の機器、手法を経験することも非常に重要である。

多くの方々にご意見をいただき、さらにブラッシュアップしていきたいと考えている。

参考文献

- [1] 松村源太郎 訳, B. D. Cullity 著: X線回折要論, (1980), アグネ承風社
- [2] 加藤誠軌: X線何がわかるか, (1990), 内田老鶴圃
- [3] 加藤誠軌: X線回折分析 セラミックス基礎講座 3, (1990), 内田老鶴圃
- [4] 兵藤申一: 物理実験者のための13章 物理工学実験 1, (1976), 東京大学出版会
- [5] リガク: 統合粉末 X線解析ソフトウェア PDXL ユーザーズマニュアル, Manual No. MJ13448A03
- [6] 沖 幸男, 山川昌文, 合田 進: アルミナ溶射皮膜の表面形態, 溶射, 35 (1998), pp. 274 - 282.